

Gasdetektion nach dem Prinzip einer Messung von Austrittsarbeiten

Patent number: DE19849932

Publication date: 2000-05-11

Inventor: BOEGNER MARTIN (DE); DOLL THEODOR (DE); EISELE IGNAZ (DE); MEIXNER HANS (DE); FLEISCHER MAXIMILIAN (DE); OSTRICK BERNHARD (DE)

Applicant: SIEMENS AG (DE)

Classification:

- international: G01N27/403; G01N27/414

- european: G01N27/414

Application number: DE19981049932 19981029

Priority number(s): DE19981049932 19981029

Also published as:



WO002665

Abstract of DE19849932

The invention relates to a gas sensor which works according to the principle of measuring work functions. Said sensor comprises at least one gas-sensitive layer whose electrical conductivity during adsorption and desorption of at least one gas can be changed and a device for producing an electric field which penetrates at least a part of the gas-sensitive layer. The desorption time of a gas from the gas-sensitive layer can be adjusted by means of the electric field.



②1 Aktenzeichen: 198 49 932.9
②2 Anmeldetag: 29. 10. 1998
④3 Offenlegungstag: 11. 5. 2000

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

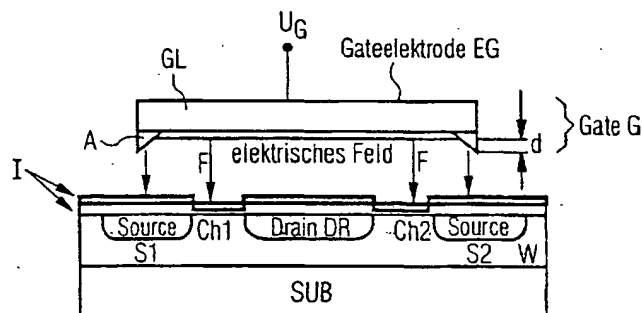
⑦2 Erfinder:
Ostrick, Bernhard, 54634 Bitburg, DE; Bögner,
Martin, 80538 München, DE; Fleischer, Maximilian,
Dr., 85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn, DE;
Meixner, Hans, Prof.Dr., 85540 Haar, DE; Doll,
Theodor, Dr.-Ing., 83109 Großkarolinenfeld, DE;
Eisele, Ignaz, Prof.Dr., 82057 Icking, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Gasdetektion nach dem Prinzip einer Messung von Austrittsarbeiten

⑤7 Gassensor nach dem Prinzip einer Messung von Austrittsarbeiten, aufweisend
- mindestens eine gassensitive Schicht, deren elektrische Leitfähigkeit bei einer Adsorption und Desorption mindestens eines Gases veränderbar ist,
- ein Mittel zur Herstellung eines mindestens einen Teil der gassensitiven Schicht durchstrahlenden elektrischen Feldes,
wobei eine Desorptionszeit eines Gases aus der gassensitiven Schicht mittels des elektrischen Feldes einstellbar ist.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Detektion mindestens eines Gases, dessen Meßmethode auf einer Bestimmung von Austrittsarbeiten an einer gassensitiven Schicht besteht.

Bei einem Gassensor nach dem Prinzip einer Messung einer Austrittsarbeit erfolgt die Gasdetektion durch eine Messung der Änderung der (elektrischen) Eigenschaften geeigneter gassensitiver Materialien als Folge der Adsorption und Desorption von Gasmolekülen an ihrer Oberfläche.

Gemäß der physikalischen Theorie der Gas-Adsorption (siehe beispielsweise W. Göpel, M. Henzler, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner, Stuttgart 1994) liegen Adsorption und Desorptionsprozessen eine elektronische bzw. elektrostatische Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Oberfläche des Adsorbens zugrunde. Die Schnelligkeit der Prozesse, d. h. sowohl die Ansprechzeit bei der Adsorption (= reziproke Adsorptionswahrscheinlichkeit) als auch die Abklingzeit bei der Desorption (= reziproke Desorptionswahrscheinlichkeit) ist stark von der Temperatur abhängig. Dieser Sachverhalt kommt theoretisch in einer Proportionalität der jeweiligen Wahrscheinlichkeiten zum Faktor $\exp(-E/kT)$ zum Ausdruck, wobei bekannterweise der Quotient E/kT die jeweilige Aktivierungsenergie zur thermischen Energie ins Verhältnis setzt. Die Ad-/Desorptionszeiten sind also umso kürzer, je höher die Temperatur bzw. je niedriger die jeweilige Aktivierungsenergie ist. Dabei gilt im allgemeinen, daß bei einer gegebenen Temperatur T die Adsorptionszeit kürzer ist als die Desorptionszeit. Die absolute Größe der jeweiligen Aktivierungsenergien ergibt sich material- und gasspezifisch aus dem elektronischen bzw. elektrischen Zustand des Systems Adsorbens/Adsorbat. Vom physikalischen Standpunkt sind die Aktivierungsenergien bei Adsorption und bei Desorption unabhängige Kenngrößen des Systems. Bisherige Lösungen des Problems setzen an der Abhängigkeit der Ad-/Desorptionszeit entweder von der Temperatur oder über die jeweiligen Aktivierungsenergien an dem gassensitiven Material an.

Durch ein Aufheizen des gassensitiven Materials auf typischerweise mehrere 100°C gelingt es, die Ad-/Desorptionszeit auf unter 1 Minute zu verkürzen. Nachteiligerweise ist diese Möglichkeit bei einem Dauerbetrieb unvereinbar mit der Vorgabe eines geringen Energieverbrauchs, wie sie beispielsweise bei einem tragbaren Gassensorsystem verlangt wird. Darüber hinaus begrenzt eine hohe Betriebstemperatur die Auswahl möglicher gassensitiver Materialien, beispielsweise ist die große Klasse organischer Materialien nicht einsetzbar. Letzteres Problem kann auch nicht dadurch überwunden werden, daß die gassensitive Schicht statt im Dauerbetrieb im Pulsbetrieb beheizt wird. Selbst bei einer Verwendung von Materialien, die im Dauerbetrieb temperaturstabil sind, treten im Pulsbetrieb im allgemeinen thermomechanische Eigenspannungen auf, die einen Betrieb eines solchen Gassensors beeinträchtigen oder sogar unmöglich machen.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Entwicklung von Materialien bzw. Schichtsystemen, bei denen die jeweiligen Materialien auf das jeweilige zu messende System abgestimmt sind. Ein Ziel dieser Materialauswahl ist es, die Aktivierungsenergien des Adsorbens/Adsorbatkomplexes zu erniedrigen. Allerdings ist bei dieser Methode nicht nur eine genaue Definition der Meßumgebung (beispielsweise potentielle Gase und ihre Konzentrationen, Umweltbedingungen etc.) notwendig, sondern auch eine genaue Vorstellung über die zu erwartende Oberflächenchemie in dem jeweiligen Materialsystem. Letzteres stellt ein Problem großer Komplexität dar, das man durch ein Materialscreening, also

durch eine Vermessung einer gassensitiven Schicht unterschiedlicher Konsistenz und/oder Morphologie in vorgegebenen Szenarien, zu lösen sucht. Diese weitgehend empirische Vorgehensweise weist mehrere Nachteile auf: Es bedarf eines hohen maschinellen und verfahrenstechnischen Aufwands, die Materialien in geeigneter Form abzuscheiden und zu analysieren; ferner bedarf es eines erheblichen Meßaufwands zur Kalibrierung und Überprüfung der Reproduzierbarkeit.

Bisher ist durch eine geeignete Material- bzw. Temperaturwahl eine Verkürzung der Adsorptionszeit und der Desorptionszeit realisiert. Hingegen ist eine Verlängerung der Desorptionszeit nicht gegeben.

Eine Verlängerung der Desorptionszeit ist aber in vielen Bereichen von großer Bedeutung, beispielsweise in einem Frühwarnsystem der Branderkennung oder der Expositionsbelastungsmessung am Arbeitsplatz. Dabei ist eine kurze Ansprech- und Abfallzeit des Sensors auf eine Änderung einer Gaskonzentration ist eine unabdingbare Voraussetzung für eine Verwendbarkeit.

Wird ein Einsatz eines Sensors in einem tragbaren, batteriebetriebenen Meßgerät angestrebt, so ergibt sich aus einer Forderung nach einer Minimierung des Leistungsverbrauchs des Sensors (typischerweise $\ll 100$ mW) die Notwendigkeit eines Verzichts auf eine Heizung der gassensitiven Schicht. Der Betrieb des Sensors bei einer niedrigen Temperatur, beispielsweise Raumtemperatur, ist wiederum mit einer so starken Verlängerung der Ansprechzeit verbunden, typischerweise mehreren Minuten, daß sein Einsatz in einem Frühwarnsystem oder einem Dosimeter (zusammengesetzt aus Sensor und Auswerteeinheit) unmöglich ist.

Es ist bereits bekannt, daß sich mittels eines elektrischen Feldes, das auf das gassensitive Material einwirkt, die Sensitivität, was meßtechnisch der Signalthöhe entspricht, gegenüber einzelnen Gasen verändert. Insbesondere wird die Selektivität des gassensitiven Materials in Bezug auf eine Gasart erhöht.

Aus DE 44 42 396 A1 ist bekannt, daß durch eine Einwirkung eines elektrischen Feldes die Desorptionszeit verkürzbar ist.

Beispielsweise in M. Peschke: Wirkungsweise und Technologie von gassensitiven "Suspended Gate" Feldeffekt-Transistoren mit chemisch aktiven Zinnoxidschichten; Dissertation, Universität der Bundeswehr München vom 27. Juni 1990 sowie in T. Doll et al.: Ein Baukastensystem aus hybriden GasFet-Modulen; ITG-Fachbericht 126: Sensoren-Technologie und Anwendung, Seiten 465 bis 470, wird eine Wirkweise von Feldeffekt-Transistoren zur Gasdetektion beschrieben.

Aus DE 43 33 875 C2 ist ein kapazitiv gesteuerter Feldeffekt-Transistor bekannt, bei dem ein Feldeffekt-Transistor und ein Kondensator durch einen Luftspalt voneinander getrennt sind, wobei der Luftspalt durch eine oder mehrere gasempfindliche Schichten begrenzt wird, die mit einer Änderung ihrer Austrittsarbeit auf Gaseinwirkungen reagieren.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Möglichkeit zur Gasdetektion nach dem Meßprinzip der Austrittsarbeit bereitzustellen, dessen Desorptionszeit in einfacher Weise verlängerbar ist.

Die Aufgabe wird durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 11 gelöst.

Der Erfindungsgedanke basiert darauf, vor der gassensitiven Schicht eines Gassensors, der nach dem Prinzip einer Messung einer Austrittsarbeit arbeitet, ein hohes elektrisches Feld zu erzeugen. Das elektrische Feld ist so stark, daß eine Desorption des zu detektierenden Gases reduziert oder sogar verhindert wird. Dies ist analog einer Verlängerung der Desorptionszeit.

Mittels des elektrischen Feldes wird somit der elektronische bzw. elektrische Zustand eines gegebenen Adsorbens/Adsorbat-Komplexes der gassensitiven Schicht dahingehend beeinflusst, daß die Aktivierungsenergie gesenkt und die zugehörige Sorptionszeit verkürzt wird.

Je nach Feldrichtung bzw. Polung des elektrischen Feldes ist die Adsorptionszeit oder die Desorptionszeit wählbar veränderlich. Bei umgepolter Feldrichtung ist es möglich, die Adsorption nahezu vollständig zu unterdrücken.

Die Änderung der Sorptionszeiten beruht darauf, daß durch den Einsatz eines elektrischen Feldes der Fermi-Level innerhalb der gassensitiven Schicht verschoben wird.

Die Erfindung besitzt den Vorteil, daß neben einer Erhöhung der Desorptionszeit auch die Adsorptionszeit beeinflussbar ist. Dadurch ergibt sich eine größere Anwendungsbreite des Gassensors.

Auch kann durch eine Umpolung des elektrischen Feldes eine verstärkte Desorption erreicht werden, so daß der Gassensor rücksetzbar ist.

Ebenfalls vorteilhaft ist, daß die Sorptionszeiten leistungs- und zerstörungsfrei beeinflussbar sind.

Weiterhin ergibt sich der Vorteil, daß elektrische Felder gut beherrschbar und einfach herstellbar sind.

Vorteilhafterweise kann eine Vielzahl gassensitiver, auch wärmeempfindlicher, Materialien eingesetzt werden, beispielsweise Polymere und ionische Verbindungen wie Metalloxide oder Metallsalze.

Es ist vorteilhaft, wenn nach einer Meßperiode mit unterdrückter Desorption das elektrische Feld so eingestellt wird, daß eine Desorption solange begünstigt wird, bis das zu detektierende Gas aus der gassensitiven Schicht abgegeben wird. Dadurch wird bei einer wiederholten Gaskdetektion eine Kalibrierung der Meßergebnisse sichergestellt.

Eine vorteilhafte Anwendung eines solchen Systems ist die Frühwarnung. Dabei wird eine so große Feldstärke gewählt, daß der Gassensor nicht nur desorptionsfrei betrieben wird, sondern auch in hinreichend kurzer Zeit auf das zu detektierende Gas reagiert und bei Überschreiten eines gesetzten Schwellwertes einen Alarm auslöst. Da die Desorption in diesem Betriebszustand weitestgehend unterdrückt ist, wird zur schnellen Rückführung des Sensors in seinen Ausgangszustand nach erfolgtem Alarm eine Rücksetzung ("Reset") dergestalt durchgeführt, daß das elektrische Feld umgepolt wird. Durch die Umpolung des elektrischen Feldes kann das Fermi-Niveau leistungsfrei so verschoben werden, daß die Desorption begünstigt wird. Dadurch verkürzt sich die Desorptionszeit und die Einsatzbereitschaft des Sensors wird in kürzester Zeit wieder hergestellt.

Eine solche Rücksetzung des Gassensors kann auch bei einer Verwendung in einem Dosimeter angewendet werden, allerdings erst nach dem eigentlichen Betrieb bzw. vor Inbetriebnahme des Gassensors. Im Betriebszustand des Gassensors als Dosimeter wird kein Rücksetzen durchgeführt. Der Betriebszustand ist durch eine Akkumulation der Meßsignale gekennzeichnet, wobei der momentan angezeigte Meßwert ein Maß für die gesamte seit Meßbeginn beaufschlagte Gaskdosis ist. Je kürzer die Adsorptionszeit im Vergleich zur zeitlichen Änderung der Gasbeaufschlagung ist, desto genauer ist die Erfassung der Gesamtdosis.

Besonders bevorzugt wird die Ausführung des Gassensors in Zusammenhang mit einem gassensitiven Feldeffekt-Transistors ("GasFET"). Dabei kann ein üblicher Feldeffekt-Transistor ("FET") verwendet werden, auf dessen Kanal ("Channel") das gassensitive Material, bei einem SGFET ("Suspended Gate FET") durch einen Spalt getrennt, aufliegt. Auf der gassensitiven Schicht ist eine elektrisch leitende und weitgehend isolierte Abdeckung angebracht, wodurch die elektrischen Feldlinien von der Quelle

der Feldeffekt-Struktur über den Spalt und die gassensitive Schicht in die Abdeckung geführt werden und von dort analog wieder zurück in die Spannungssenke der Feldeffekt-Struktur. Dadurch wird erreicht, daß der Stromfluß von der Spannungsquelle zur Spannungssenke des Feldeffekt-Transistors mit sehr hoher Empfindlichkeit durch die gassensitive Schicht geführt wird.

In den folgenden Ausführungsbeispielen wird der Gassensor schematisch näher dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein Ausführungsbeispiel eines gassensitiven SGFETs mit verringerter Desorption,

Fig. 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines gassensitiven SGFETs mit verringerter Desorption,

Fig. 3 zeigt einen typischen Meßverlauf eines gassensitiven SGFETs,

Fig. 4 zeigt einen typischen Potentialverlauf zur Beschreibung von Desorption und Adsorption,

Fig. 5 zeigt schematisch ein Sensorsignal in Abhängigkeit von einer Desorptionsregelung,

Fig. 6 zeigt ein Sensorsignal bei einer dosimetrischen Betriebsweise,

Fig. 7 zeigt die Auswirkung eines elektrischen Feldes auf die Adsorptionszeit,

Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit der Desorptionszeit von, dem Feld,

Fig. 9 zeigt eine Unterdrückung einer Desorption,

Fig. 10 zeigt eine Unterdrückung der Adsorption,

Fig. 11 zeigt ein Meßsignal eines Frühwarnsystems,

Fig. 12a und b zeigen ein Sensorsignal bei einer dosimetrischen Betriebsweise.

Fig. 1 zeigt als Schnittdarstellung in Seitenansicht ein Ausführungsbeispiel eines gassensitiven SGFETs.

Auf einem Substrat SUB ist eine Wanne W aufgebracht, in die eine erste Quelle ("Source") S1 und ein zweites Source S2 eingebracht sind, sowie eine Senke ("Drain") DR. Ein Source S1, S2 und das Drain DR ergeben jeweils mit den das Source S1, S2 und das Drain DR verbindenden Kanälen ("Channel") Ch1, Ch2 eine FET-Struktur (Source/Channel/Drain). Auf der FET-Struktur sind zusätzlich zwei Isolatorschichten I aufgebracht.

Gegenüber der FET-Struktur ist ein Gate G vorhanden, aufweisend mehrere Abstandshalter A, eine gassensitive Schicht GL, eine elektrisch leitende Gateelektrode EG und einen Anschluß, an dem eine Gate-Spannung UG anliegt.

Für eine Montage wird das Gate G auf die FET-Struktur aufgebracht, wie es durch die an den Abstandshaltern A eingezeichneten Pfeile skizziert ist. Nach Aufbringung des Gates G ist die FET-Struktur von der gassensitiven Schicht GL durch einen Spalt der Spalthöhe d getrennt. Der Spalt ist somit ein Teil des Gates G. An der dem Spalt abgewandten Seite der gassensitiven Schicht GL liegt diese an der Gateelektrode EG an.

Zur Erzeugung eines die gassensitive Schicht GL durchdringenden elektrischen Feldes wird eine äußere Spannung UGO an die Gateelektrode EG angelegt. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld F, das es senkrecht zur Oberfläche der gassensitiven Schicht GL steht. Es wird in dem Spalt zwischen der Gate-Elektrode EG und der FET-Struktur (Source/Drain/Kanal) ausgebildet.

Die gesamte an der Gateelektrode EG abgegriffene Gate-Spannung UG ergibt sich aus der äußeren Spannung UGO und einer Spannungsänderung ΔUG , die durch eine Änderung der Austrittsarbeit ϕ hervorgerufen wird. Die Feldstärke des elektrischen Feldes F ergibt sich daraus zu UG/d .

Je nach Material der gassensitiven Schicht GL können ein oder mehrere Gase (d. h. Komponenten eines Gases in einem Gasgemisch) zu einer Änderung der Austrittsarbeit

führen. Als gassensitives Material (mindestens eines) kann im Prinzip jedes in einem GasFET eingesetzte Material verwendet werden, beispielsweise Polymere oder oxidative Materialien wie Metalloxide oder Metallsalze. Aufgrund des leistungs- und zerstörungsfreien Betriebs am Gate G ist auch ein thermisch empfindliches gassensibles Material verwendbar.

Die Höhe der Gate-Spannung UG zur Unterdrückung einer Desorption eines Gases an der Oberfläche der gassensitiven Schicht GL ist abhängig von verschiedenen Konstruktionsgrößen, z. B. der Spalthöhe d. Bei sehr geringer Spalthöhe d ergibt sich eine typische Gate-Spannung UG zwischen 1 Volt und 5 Volt und damit wesentlich oberhalb der sonst verwendeten Gate-Spannung UG von ca. 0,1 bis 0,3 Volt.

Bei größerer Spalthöhe d ergeben sich höhere Gate-Spannungen UG, welche aber deutlich über den normalerweise verwendeten Gate-Spannungen UG liegt. Typisch ist eine Gate-Spannung UG ist der Bereich von 10 V/1 µm für Spalthöhen d größer 1 µm, z. B. 50 V bei d = 5 µm und 100 V bei d = 10 µm. Dies ist deutlich höher als die herkömmlicherweise angelegte maximale Gate-Spannung UG = 10 V, bei der die Durchbruchfeldstärke erreicht wird.

Die durch Anlegen der Gate-Spannung UG unterdrückte Desorption kann dadurch wieder verstärkt werden, daß die Richtung des elektrischen Feldes F geändert wird. In diesem Fall kann das elektrische Feld F durch eine Änderung der Gate-Spannung UG umgepolt werden, wodurch eine Desorption verstärkt wird. Das elektrische Feld F wird in diesem Ausführungsbeispiel vorteilhafterweise senkrecht zur Oberfläche geführt. Dies kann aber bei anderen Systemen davon unterschiedlich ausgeführt sein. Eine Umpolung ist beispielsweise wichtig bei einer Rücksetzung des Gassensors ("Reset"). Das Mittel zur Umpolung ist zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Fig. 2 zeigt analog zu Fig. 1 eine mögliche weitere Ausgestaltung eines GasFETs, bei dem nun das mindestens eine zu detektierende Gas nicht in einen durchgehenden Spalt eindringt, sondern durch eine durch das Gate G reichende Gaszuführung G1 zur gassensitiven Schicht GL gelangt. Die Gaszuführung G1 kann beispielsweise in Form von konischen Löchern ausgebildet sein. Es ist ausreichend, wenn die gassensitive Schicht GL oberhalb eines Channels Ch1, Ch2 angebracht ist.

Fig. 3 zeigt als Schnittdarstellung in Seitenansicht die an einem Gitter ("Gate") eines GasFETs abgegriffene Gate-Spannung UG in Volt, aufgetragen gegen die Zeit in Minuten für verschiedene gassensitive Materialien eines gassensitiven Feldeffekt-Transistors bei 70°C, aus Leu, M. et al., Sensors and Actuators, B 18-19 (1994), pp 678-681.

Die zugeführte Gasmenge ist durch die rechteckförmigen Kurvenabschnitte des untersten Graphen gegeben: von links nach rechts 2 · ppm H₂, und danach eine Gaseingabe von 1000, 100, 170 bzw. 240 ppm NO₂. Die Reaktion des GasFETs ist in den Graphen darüber bezeichnet, mit V₂O₅ (oberster Graph), Platin (mittlerer Graph) und Ga₂O₃ (unterer Graph) als Adsorbens der gassensitiven Schicht.

In Fig. 4 ist das elektrostatische Potential zwischen dem zu untersuchenden Gasmolekül und dem Adsorbens der gassensitiven Schicht in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Gasmolekül und Adsorbens dargestellt.

Dieser vom Lennard-Jones-Potential abgeleitete Potentialverlauf beherrscht die Dynamik von Desorption und Adsorption (nach Madou, J. M. et al., Chemical sensing with solid state devices, Academic Press, Inc. 1989). Die Lage des Fermi-Niveaus geht direkt in ΔH_{chem} ein. Daher wird die Desorption im Fall ohne Potential durch eine Potentialbarriere $\Delta H_{\text{chem}} + \Delta E_A$ behindert, im Fall mit zusätzlicher Span-

nung U nur noch durch $\Delta H_{\text{chem}} + \Delta E_A - e\Delta U$.

Fig. 5 zeigt in Graph S die Auftragung der Gate-Spannung UG in Volt gegen die Zeit in Minuten in Abhängigkeit vom zugegebenen Gasverlauf G1 und von Spannungspulsen G2 zur Desorptionsregelung. Der oberste Graph S gibt die Gate-Spannung UG wieder, der mittlere Graph G1 den Verlauf des zugeführten Gases und der untere Graph G2 den Spannungsverlauf zur Desorptionsregelung.

Es ist klar erkennbar, daß bei einer Zuführung eines detektierbaren Gases die Gate-Spannung UG ansteigt und nach einer Abregelung der Gaszugabe wieder absinkt, wobei der Strom IDS zwischen Source S1, S2 und Drain DR über einen Regelkreis konstant gehalten wird. Ohne einen Spannungspuls zur Desorptionsregelung geschieht der Spannungsabfall, der durch jeweils einen Pfeil bezeichnet ist, vergleichsweise langsam. Nach Aufgabe eines Spannungspulses zur verstärkten Desorption ist erkennbar, daß erstens die Gate-Spannung UG weitaus stärker abfällt als ohne Spannungspuls und außerdem die Gate-Spannung UG in stärkerem Maße abgeregelt wird.

In Fig. 6 ist die Gate-Spannung UG in Volt gegen die Zeit in Stunden aufgetragen für eine dosimetrische Anwendung eines GasFETs mit von einem elektrischen Feld F durchsetzten gassensitiven Material, welches so hoch ist und so gerichtet ist, daß eine Desorption unterdrückt wird. Die durchgezogene Linie zeigt das gemessene Sensorsignal, die gepunktete Linie zeigt das eingegebene Gasprofil.

Am Anfang der Messung bleibt das Sensorsignal weitgehend konstant, und steigt nach Zugabe eines Gases schnell an. Nach der darauf folgenden Abregelung des Gasgehaltes wird das Spannungssignal weitgehend konstant gehalten. Dieser Vorgang wiederholt sich mehrere Male. Es ist deutlich erkennbar, daß die dosimetrische Wirkung über mehrere Stunden aufrechterhalten werden kann, was analog zu einer fast vollständigen Unterdrückung der Desorption des entsprechenden Gases ist.

Fig. 7 zeigt die Gate-Spannung UG eines GasFETs und die zugegebene Gasmenge in Form eines Gasprofils G1, aufgetragen gegen die Zeit, jeweils in beliebigen Einheiten.

Man erkennt, daß das Gate-Signal UG, dessen Änderung ein Maß für die Adsorption bzw. Desorption ist, in Abhängigkeit der Anwesenheit eines die gassensitive Schicht GL durchsetzten elektrischen Feldes F veränderlich auf eine Änderung der Gaskonzentration reagiert. Wird zu einem Zeitpunkt ein Gas bzw. eine Gaskomponente an die gassensitive Schicht GL geleitet, so steigt die Gate-Spannung UG bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes F signifikant stärker an als bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes F. Man erkennt, daß die Adsorptionszeit im elektrischen Feld F stark verkürzbar ist und somit die Reaktionszeit eines Gassensors vorteilhaft steigerbar ist.

Fig. 8 zeigt eine Weiterführung von Fig. 7 mit einer Abschaltung der Gaszufuhr.

Bei einer Unterbrechung des Gasflusses zur Zeit toff kann durch Anlegen eines geeigneten elektrischen Feldes F durch die gassensitive Schicht GL eine Verkürzung der Desorptionszeit erreicht werden.

Fig. 9 zeigt eine Auftragung des Gate-Signals UG und des Gasprofils G1 (d. h. der dem Gassensor zugeführten Gasmenge) über die Zeit.

In Fig. 9 ist in Vergleich zu den Fig. 7 und 8 die Feldstärke vergleichsweise so hoch gewählt, daß die Desorption nahezu vollständig unterdrückt ist. Daraus ergibt sich nach Anschalten der Gaszufuhr zum Zeitpunkt ton mit steigender Adsorption ein stetig steigendes Gate-Signal UG. Der Zusammenhang zwischen Gate-Spannung UG und akkumulativer Gasmenge muß nicht linear sein, z. B. ergibt sich in dieser Figur ein Sättigungseffekt.

Nach Ausschalten der Gaszufuhr zum Zeitpunkt toff bleibt die Gate-Spannung UG konstant, was einer verhinderten Desorption, entsprechend einer unendlich langen Desorptionszeit, entspricht.

Fig. 10 zeigt die Auftragung des Gate-Signals UG und des Gasprofils G1 über die Zeit bei hoher Feldstärke analog zu Fig. 9.

Die Richtung des elektrischen Feldes F ist im Vergleich zu Fig. 9 umgepolt. Dadurch wird erreicht, daß nun die Adsorption mindestens eines Gases vollständig unterdrückbar ist. Dies ist aus der sich zum Zeitpunkt toff nicht verändernden Gate-Spannung UG ablesbar.

In Fig. 11 wird ein typischer Betriebsverlauf eines Gassensors zur Anwendung bei einer Früherkennung und -warnung gezeigt.

Dazu wird das Gate-Signal UG und das Gasprofil G1 gegen die Zeit aufgetragen. Die Feldstärke des elektrischen Feldes F ist so hoch, daß eine Desorption unterdrückt wird.

Zu einem Zeitpunkt toff wird Gas auf die gassensitive Schicht GL des Gassensors geleitet. Dadurch steigt das am Gate G abgegriffene Gate-Signal UG an, wobei $\Delta UG = \Delta \phi$ gilt, und die äußere Spannung UG0 unter dem Randwert $UDS = const$ eingestellt wird.

Aufgrund der hohen Feldstärke wird eine Desorption des Gases aus der gassensitiven Schicht GL nahezu vollständig unterdrückt, und die von der gassensitiven Schicht GL absorbierte Gasmenge akkumuliert. Dadurch steigt auch das Gate-Signal UG stetig an. Zum Zeitpunkt t1 erreicht das Gate-Signal UG einen vorbestimmten, typischerweise durch die Anwendung vorgegebenen Schwellwert T.

Durch Erreichen des Schwellwertes T wird von einem dem Gassensor nachgeschalteten Mittel ein Alarm ausgelöst. Auch nach Unterbrechung des Gasflusses bleibt das Gate Signal UG aufgrund der unterdrückten Desorption oberhalb des vorbestimmten Schwellwertes T.

Erst zu einer Zeit t2 wird der Gassensor zurückgesetzt (durch "Reset"). Diese Rücksetzung des Gassensors geschieht durch eine Richtungsänderung, z. B. mittels Umpolung, des die gassensitive Schicht GL durchdringenden elektrischen Feldes F. Die Richtungsänderung bewirkt, daß die Desorption nun verstärkt und damit beschleunigt abläuft. Nach Erreichen eines bestimmten Ausgangswertes der Gate-Spannung UG ist der Gassensor für einen neuen Meßvorgang wieder bereit.

Fig. 12a zeigt eine zu Fig. 11 analoge Darstellung, bei der nun der Gassensor in rein dosimetrischer Funktion eingesetzt wird.

Der Betriebszustand ist durch ein konstantes oder steigendes Gate-Signal UG gekennzeichnet, wobei der momentan angezeigte Meßwert ein Maß für die gesamte seit Meßbeginn beaufschlagte Gasdosis, hier als Gaskonzentration angezeigt, ist. Je kürzer die Adsorptionszeit im Vergleich zur zeitlichen Veränderung der Gasbeaufschlagung ist, desto genauer ist die Erfassung der Gesamtdosis. Ideal für eine solche Anwendung ist ein Gassensor mit einer möglichst geringen Adsorptionszeit und einer möglichst langen Desorptionszeit.

Der Effekt der Adsorptionszeit ist erkennbar bei einem Anstieg des Gate-Signals UG, bei dem die Adsorptionszeit sich in der Steigung des Gate-Signals UG niederschlägt.

Fig. 12b zeigt eine zu Fig. 12a analoge Auftragung für ein anderes Profil der zugeführten Gasmenge, angegeben als Gaskonzentration.

Teil mindestens einer gassensitiven Schicht (GL) von einem so starken elektrischen Feld (F) durchdrungen wird, daß eine Desorptionszeit mindestens eines Gases an der gassensitiven Schicht (GL) verlängert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mittels des elektrischen Feldes eine Adsorptionszeit mindestens eines Gases in die gassensitive Schicht (GL) verringert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem eine Desorption mindestens eines Gases verhindert wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche in einem SGFET, bei dem das elektrische Feld (F) durch ein Anlegen einer geeignet hohen Gate-Spannung (UG) generiert wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Verhältnis von Gate-Spannung (UG) zu Spalthöhe (d) im Bereich von 10 Volt pro 1 µm liegt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Gate-Spannung (UG) im Bereich von 1 bis 100 Volt aufgegeben wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das elektrische Feld (F) so eingestellt wird, daß innerhalb einer vorbestimmten Meßdauer die Desorption des Gases zur Messung einer akkumulierten Gasmenge unterdrückt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem nach der Meßdauer das elektrische Feld (F) so eingestellt wird, daß das Gas zur Rücksetzung auf einen Ausgangswert verstärkt aus der gassensitiven Schicht desorbiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 für eine dosimetrische Messung.

10. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8 zur Schwellwert-Detektion in einem Warnsystem.

11. Gassensor nach dem Prinzip einer Messung von Austrittsarbeiten, aufweisend

- mindestens eine gassensitive Schicht (GL), deren elektronische Oberflächenzustände bei einer Adsorption und Desorption mindestens eines Gases veränderbar ist,

- ein Mittel zur Herstellung eines mindestens einen Teil der gassensitiven Schicht durchstrahlenden elektrischen Feldes (F),

dadurch gekennzeichnet, daß eine Desorptionszeit eines Gases aus der gassensitiven Schicht (GL) mittels eines hohen Wertes des elektrischen Feldes (F) verlängert ist.

12. Gassensor nach Anspruch 11, bei dem das elektrische Feld (F) durch ein Anlegen einer vergleichsweise hohen Gate-Spannung (UG) mindestens an der Oberfläche der gassensitiven Schicht (GL) eines SGFETs generierbar ist.

13. Gassensor nach Anspruch 12, bei dem ein Mittel zur Umpolung der Gate-Spannung (UG) vorhanden ist, mittels dessen das elektrische Feld (F) so ausrichtbar ist, daß eine Desorptionszeit zur Rücksetzung des Gassensors auf einen Ausgangswert der Gate-Spannung (UG) verkürzbar ist.

14. Gassensor nach einem der Ansprüche 12 bis 13, bei dem das Verhältnis von Gate-Spannung (UG) zu Spalthöhe (d) im Bereich von 10 Volt pro 1 µm einstellbar ist.

15. Gassensor nach einem der Ansprüche 12 bis 14, bei dem die Gate-Spannung (UG) auf Werte im Bereich von zwischen 1 Volt und 100 Volt einstellbar ist.

16. Gassensor nach einem der Ansprüche 14 oder 15, bei dem die Spalthöhe (d) im Bereich von 1 µm bis 10 µm liegt.

17. Gassensor nach einem der Ansprüche 11 bis 16, bei dem die gassensitive Schicht (GL) mindestens eine Polymerart, mindestens ein Metalloxid oder mindestens ein Metallsalz aufweist.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG 1

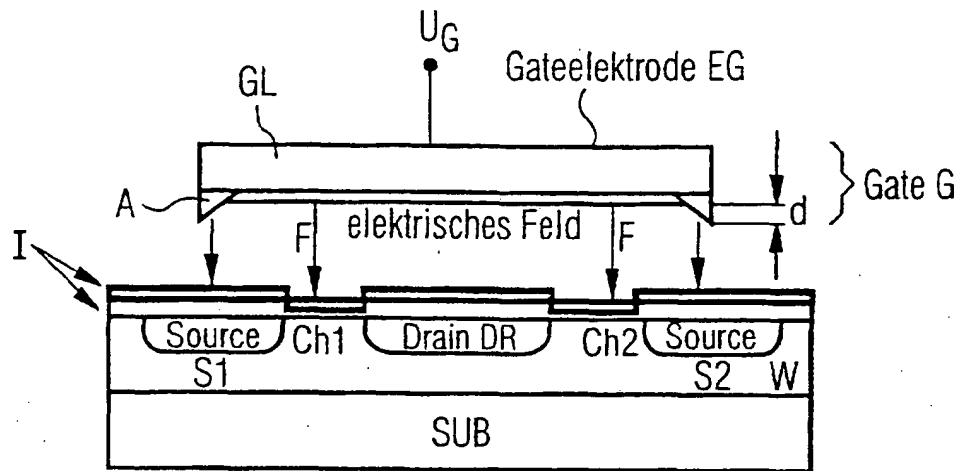


FIG 2

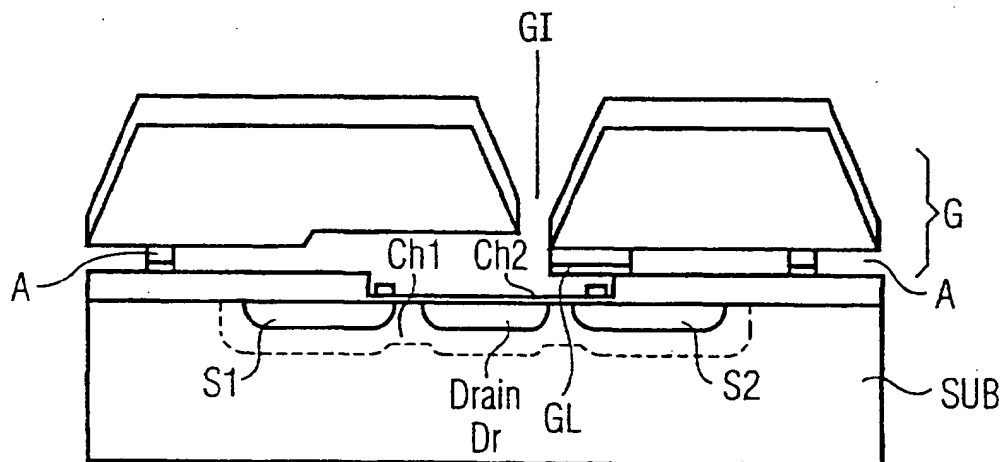


FIG 3

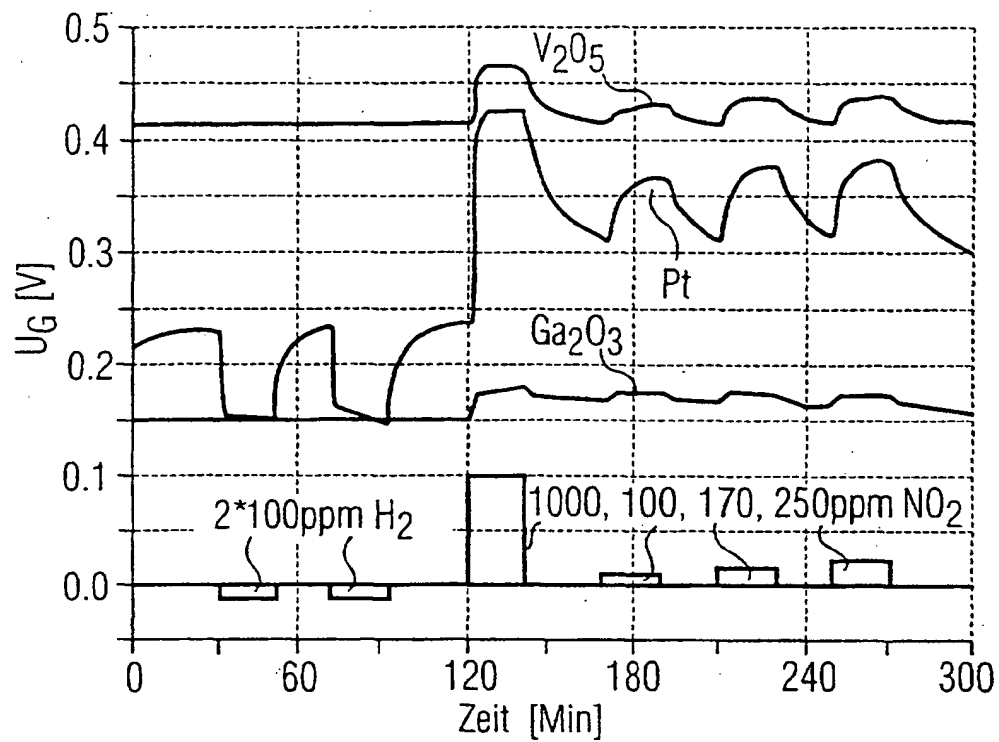


FIG 4

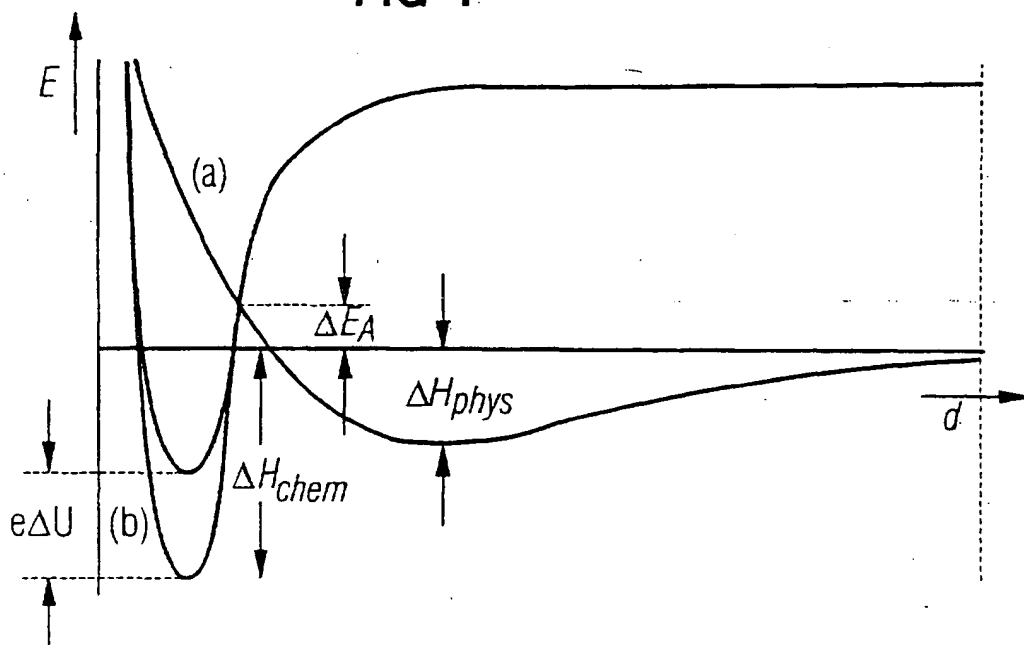


FIG 5

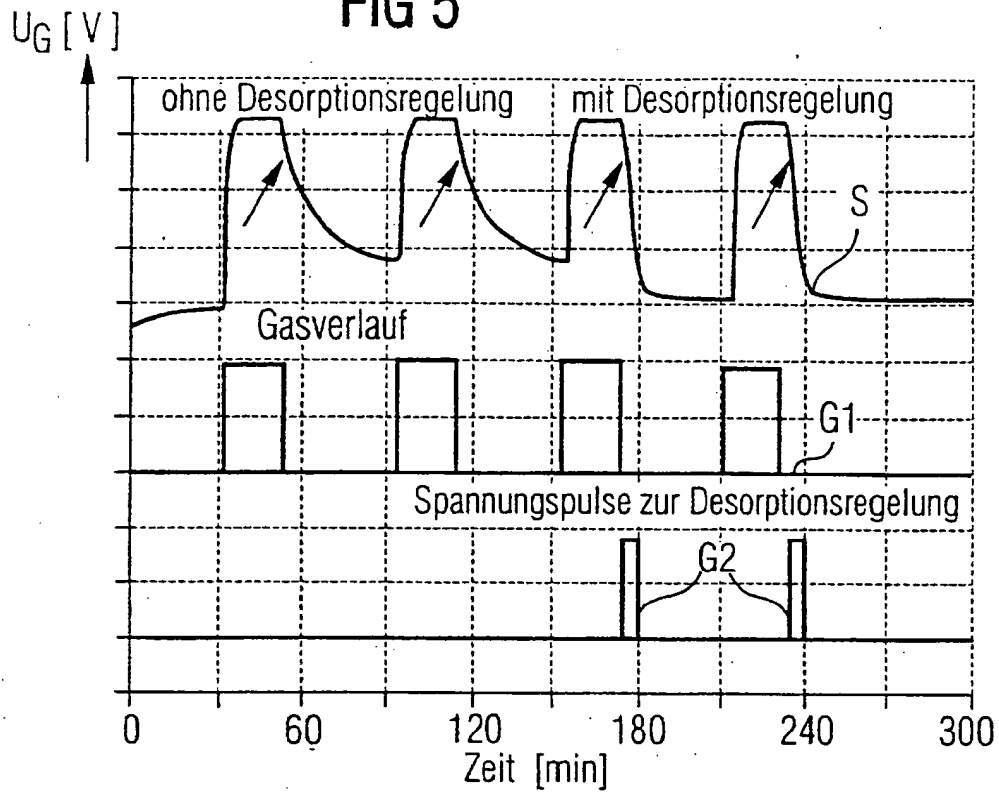


FIG 6

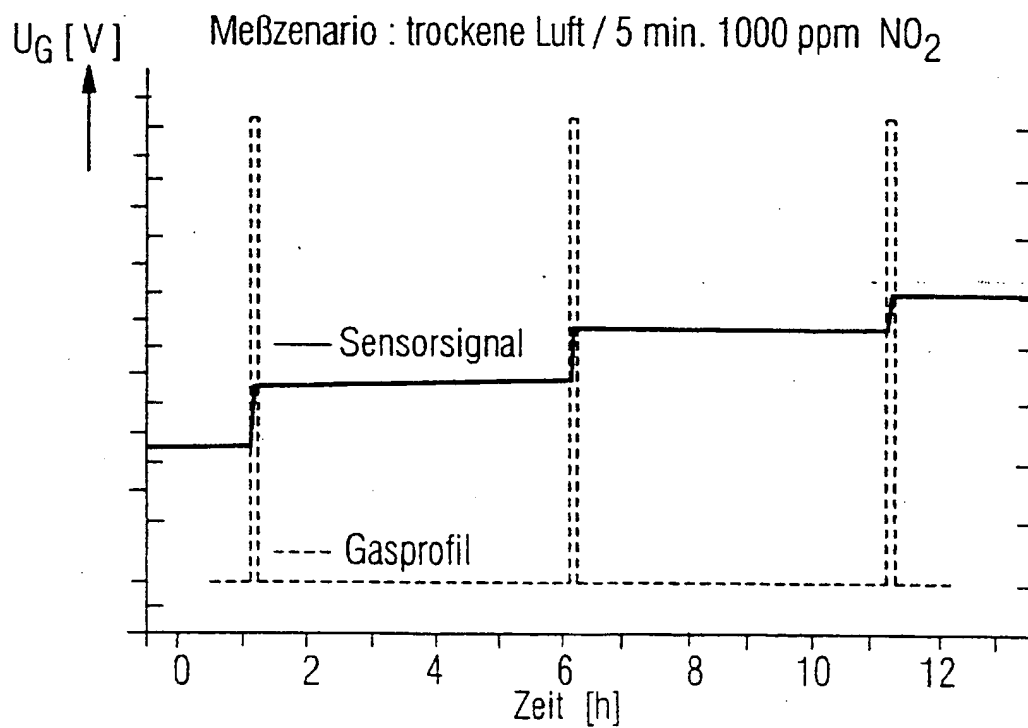


FIG 7

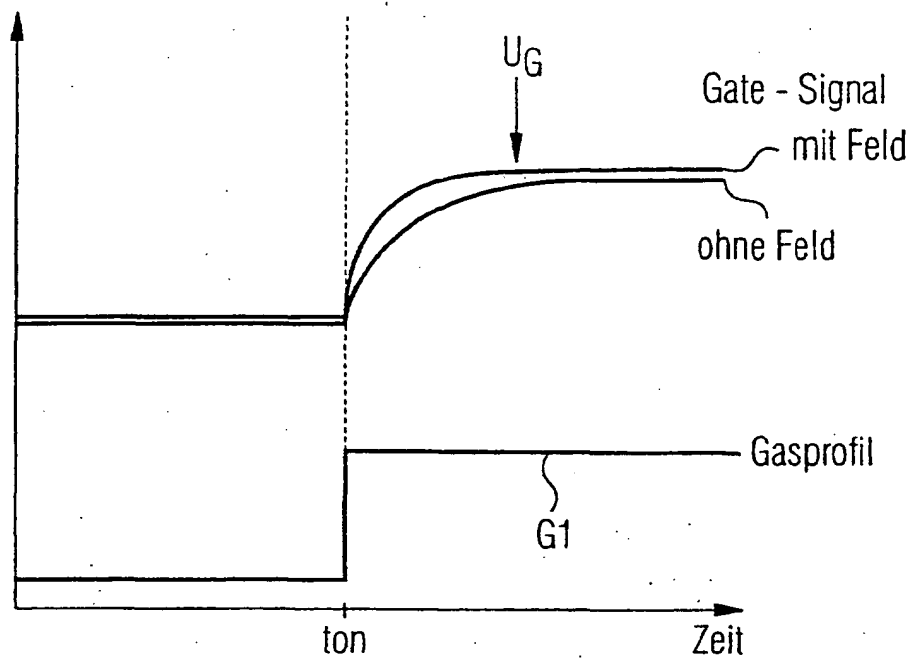


FIG 8

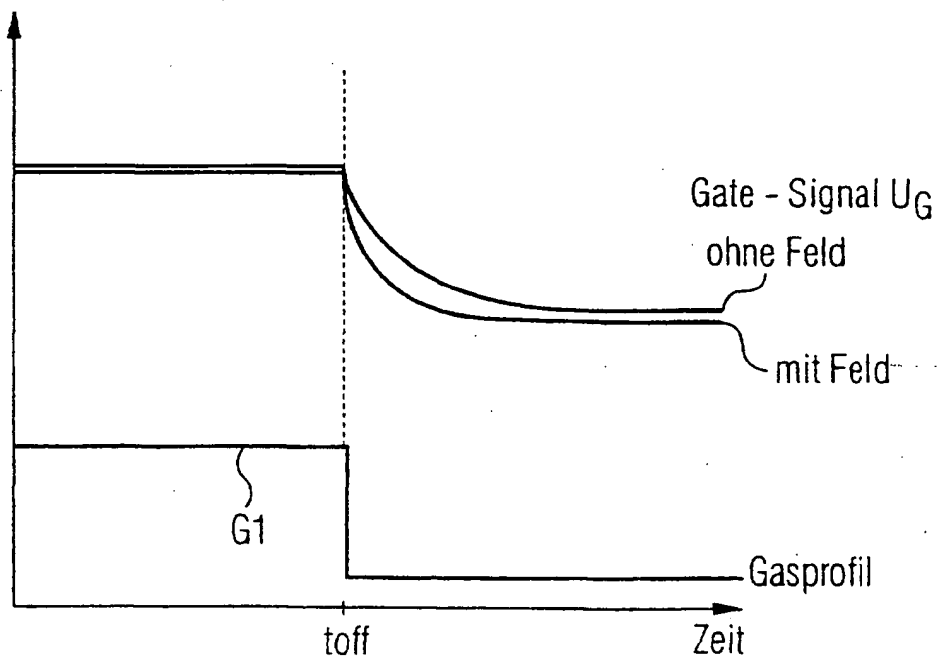


FIG 9

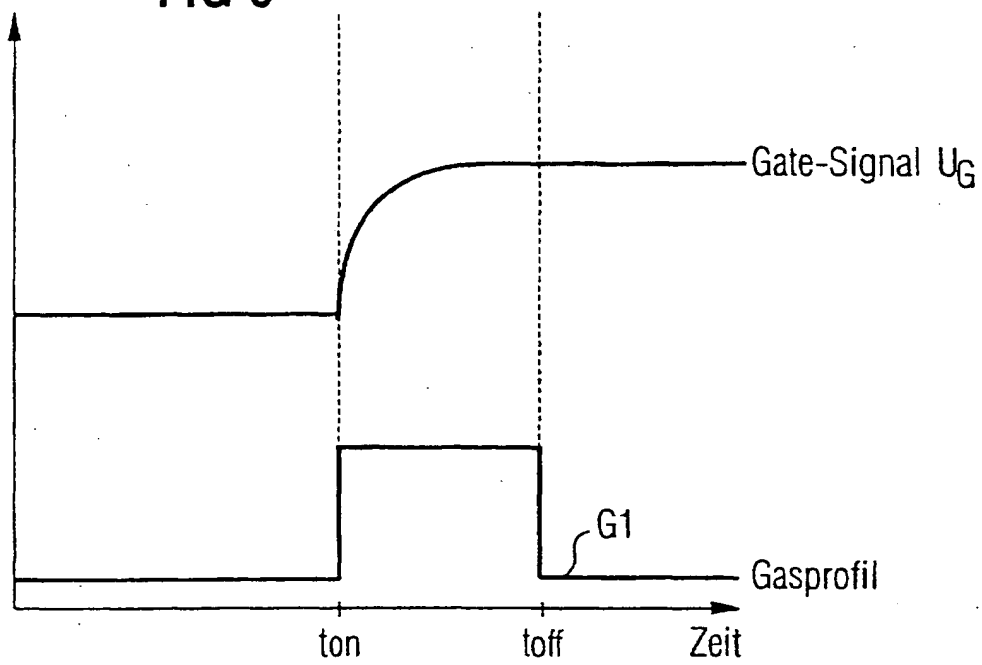


FIG 10

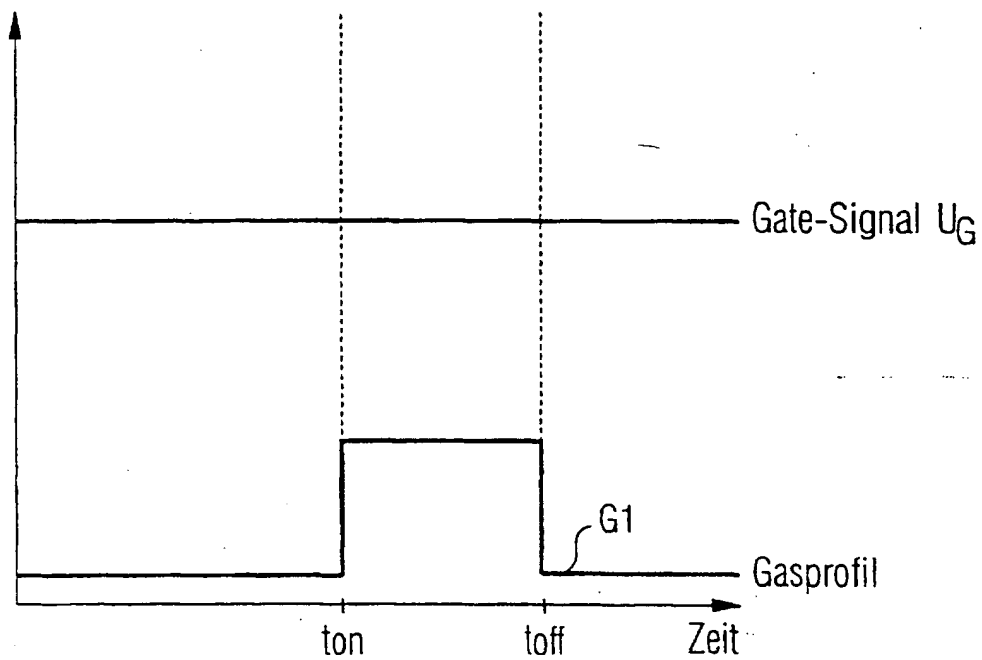


FIG 11

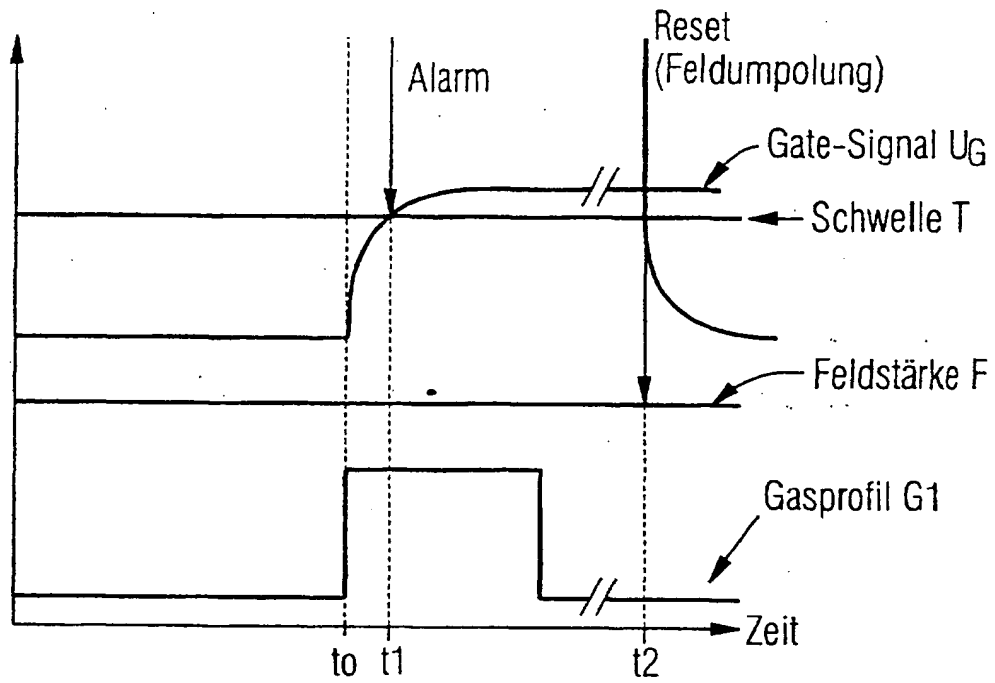


FIG 12A

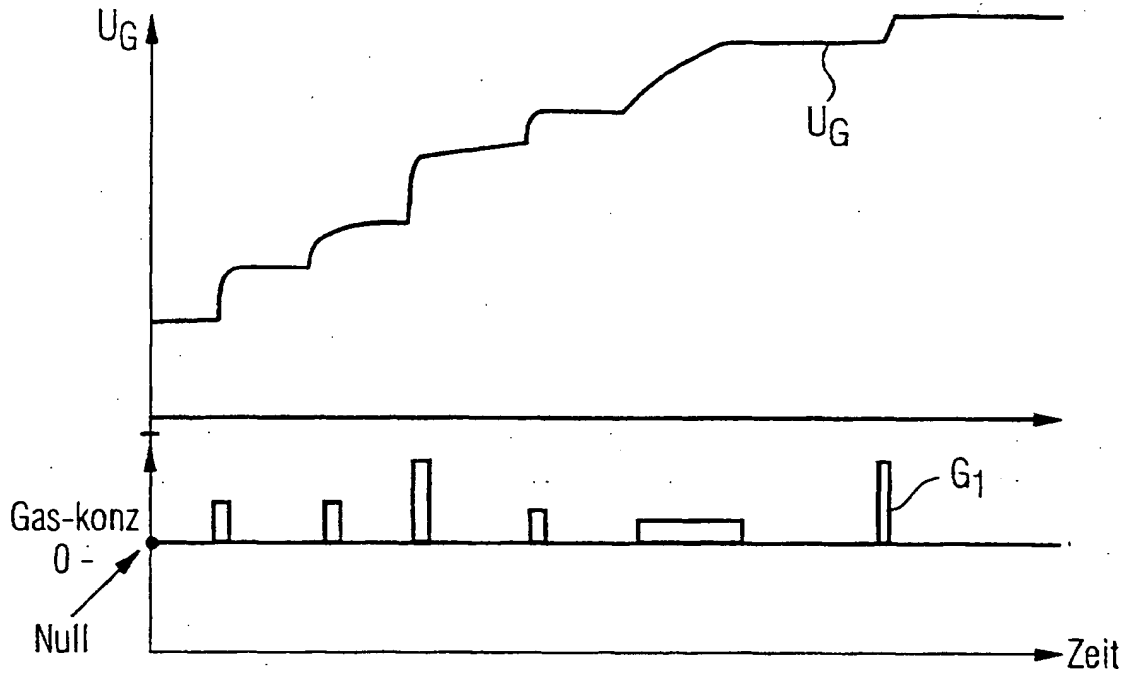


FIG 12B

